

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP355076919A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55076919 A

TITLE: MEASURING METHOD FOR RAPID TIME  
DIVISION SPECTROSCOPIC  
ANALYSIS

PUBN-DATE: June 10, 1980

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NISHIZAWA, SEIJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

JAPAN SPECTROSCOPIC CO

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP53149990

APPL-DATE: December 6, 1978

INT-CL (IPC): G01J003/44, G01D001/00 , G04F010/04 ,  
G04F013/02

US-CL-CURRENT: 356/301

ABSTRACT:

PURPOSE: To expand a time interval width and perform accurate sampling, by rapidly dividing a high-speed signal wave in a nanosecond range in spectroscopic analysis of scattered light or various emitted light and storing a sampled signal in each time width.

CONSTITUTION: A signal relating to Raman-scattered light or various emitted light from a sample 4 is applied to a very rapid sampling network 7. Gate

pulse generation circuits 9, 10 are driven by trigger pulses from a reference trigger signal generator 8 to produce a pair of gate pulses P1, P2. The gate pulses are applied to gate groups 71, 72 to open or close a signal system. An open time of small width corresponding to the overlap of the gate pulses P1, P2 is used as a channel to perform sampling. An open time of small width, which is sequentially delayed by gate pulses  $P1-1 \sim n$ ,  $P2-1 \sim n$  delayed by sequentially delayed by an equal interval by delay circuit groups 91, 101 of networks 9, 10 is used as a channel to perform sampling. Sampled signals, which are simultaneously time-divided, are stored correspondingly to the channels. The stored signals are read.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—76919

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 01 J 3/44

G 01 D 1/00

G 04 F 10/04

13/02

識別記号

庁内整理番号

7172—2G

7408—2F

7809—2F

7809—2F

⑬ 公開 昭和55年(1980)6月10日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑭ 分光分析における高速時間分解測定法

八王子市石川町2967番地の5日

本分光工業株式会社内

⑮ 特 願 昭53—149990

⑯ 出 願 人 日本分光工業株式会社

⑰ 出 願 昭53(1978)12月6日

八王子市石川町2967番地の5

⑱ 発 明 者 西沢誠治

⑲ 代 理 人 弁理士 丸山幸雄

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

分光分析における高速時間分解測定法

## 2. 特許請求の範囲

ラマン散乱光、あるいは種々のエミッション光等の分光分析における高速スペクトルを狭い時間巾でサンプリングするために、そのサンプリング巾よりも広い時間巾の一対のゲートパルスを用い、該一対のゲートパルスで信号系を開閉し、該開閉操作において上記一対のゲートパルスの重なり合った狭い時間中の開時間をひとつのチャンネルとして上記高速スペクトルの信号波の一部をサンプリングすると同時に、上記一対のゲートパルスを遅延回路群により逐次等間隔だけ遅らせた複数のゲートパルス群を用い、上記開閉操作と同様に、このゲートパルス群での開閉に基く逐次遅延した狭い時間中の開時間における複数チャンネルのサンプリング操作により上記高速スペクトルの信号波の測定域全体を同時に時間分解してサンプリングし、該同時に時間分解された各サンプリ

ング信号をそれぞれのチャンネルに対応して記憶させ、該記憶させた信号を適時読み出すことを特徴とする分光分析における高速時間分解測定法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はラマン散乱光や種々のエミッション光(けい光、りん光等)の分光分析における高速時間分解測定法に関する。

N<sub>2</sub>レーザー、Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザー、またこれらのレーザーでポンピングされた種々の色素レーザーなどの高出力パルスレーザーでは、連続発振レーザー(例えばAr<sup>+</sup>レーザー)の出力に比べて数桁以上高い尖頭出力が得られるため、上記散乱光やエミッション光の分光分析用の励起光として非常に有利である。これらのパルスレーザー光によつて励起されるラマン散乱光や種々のエミッション光は、非常に時間巾の狭い高速スペクトルとなる。更に連続発振レーザー光を用いたときと異なり、この高速スペクトルの線強度は短時間においても極めて強い強度になることもあり、従つて検知器である光電子増倍管からの信号波は、いわゆ

る単一光電子現象から多重光電子現象の領域にまたがる。この検知器からの信号波の時間的变化は試料の量子統計力学的緩和過程に基づく緩和曲線を与えるものであり、その時間的变化に対する信号波の減衰曲線から数値評価される緩和時間定数は試料物質の物理化学的研究上重要な測定量である。この信号は一般に  $\mu\text{sec}$  以下から数  $\mu\text{sec}$  以上に及ぶ時間巾をもつ信号波であり、従つてこの信号波の時間的变化を忠実に記録するためには、その最も狭い時間巾の試料物質に対しては  $\mu\text{sec}$  領域での分解時間をもつサンプリング技術が要求されることになるが、一方、今日の分光分析化学分野で最も測定頻度の高い種類の試料物質での信号波は、その比較的長時間巾の狭いもので  $3-5 \mu\text{sec}$  程度であり、従つてこの測定でのサンプリング操作では約  $1 \mu\text{sec}$  程度の分解時間が要求されることになる。

この様な高速スペクトルの観測及び記録方法としては、陰極線管を用いた高速シンクロスコープ上に表示された信号波形を写真撮影するか、ある

いは蓄積型陰極線管を用いた高速メモリスコープに表示する方法が最も一般的である。しかし、上記写真撮影の方法ではフィルム現像の煩雑な手段が必要であるばかりでなく実時間性に欠け、また繰返し測定による積算効果を得ることを可能にしない。一方、メモリスコープによる方法では長時間の記録保持が困難であるばかりでなく、電子ビームスポットの滲みが陰極線管の表示面積に対して大きく、従つて信号スペクトル全範囲に渡り一度に精度良く表示することが困難になる。

一方、観測スペクトルの表示と永久記録を同時に行うのに最も便利な一般的な方法はペンレコーダーによる方法である。ペンレコーダーによる表示は陰極線管のそれに比べ、精度のよい表示を得るための制約が遙かに少く、即ち表示部の大きさを充分大きくとることが可能であり、この意味において実用的である。しかし、ペンレコーダーの応答速度は、通常のもので数  $\text{Hz}$  が限度であり、また高速電磁オシログラフを用いても数  $100 \text{Hz}$  にとどまるため、上記高速スペクトルをこれらの

-3-

-4-

レコーダーに表示また記録するためには、従つて何らかの時間巾拡大操作が必要になる。即ち、非常に時間巾の狭い高速信号波の時間巾を引き伸し、より低速の相似信号波に変換されねばならない。本発明では、上記散乱光あるいは種々のエミッシヨン光の分光分析における  $\mu\text{sec}$  領域での高速信号波を高速時間分解し、その分解されたそれぞれの時間巾でのサンプリング信号を記憶することにより、上記時間巾拡大操作を実施している。

従来、分光分析におけるこの種の高速スペクトル観測には以下に示す幾つかの方法が用いられて来た。即ち、それらは主として  $\mu\text{sec}$  領域の超高速信号に対して有効な方法と数  $\mu\text{sec}$  より遅い信号波に対して有効な方法とに大別され、前者に属するものとしては入射光強度の時間的变化を蛍光画面上に蛍光強度の空間的变化に変換するストリーク管を利用する方法と単一光電子の放出時間間隔を電圧強度に変換する TAC 方法とがあり、また後者に属するものとしてはボックスカー積分器を用いて光電子計数を行う方法がある。上記スト

リーク管を用いる方法では蛍光画面上に得られた蛍光強度の空間分布を低速の電気信号に変換するために例えば SIT カメラ等で再検知する必要があるなど、この検知システムは、現在のところ、非常に高価なものとなり通常の分光分析用検知器として汎用され得るには至っていない。また、上記 TAC 方法は、上述されたような強いパルスレーザーによる励起で現れ得る多重光電子領域での直接観測には全く無効であり、その領域で観測可能にするためには何らかの減光操作を行つて入射光信号を単一電子相当領域に弱める必要がある。この減光操作は、原理的には可能であるが、観測波長全域に渡り平坦な理想的な減光操作を施す手順は非常に煩雑であり全く実用的でない。現在、高速スペクトルの観測に最も汎用的にかつ頻繁に用いられているのは上記のボックスカー積分器を用いた光電子計測による方法であるが、従来用いられて来たこの方法には、その分解時間が数  $\mu\text{sec}$  程度に止まるという最大の欠点がある。即ち、従来のボックスカー積分器は単一ゲートパルスによ

-5-

-6-

つてサンプリングするために、例えば立上りの速いパルスを微分して時間巾の狭いゲートパルスを作つても、繰返し測定における各ゲートパルスの立ち上がりを常に一定に保つことが困難となり、従つて大きなゲート誤差を引き起し、更に1nsec近傍に至ると能動素子そのものの応答特性の限界からサンプリングの時間巾が不安定になるため実用上最小ゲート巾は数nsecにとどまつていた。更に光電子計数の方法ではゲート開時間内に光電子が1個以上くる多重光電子領域では減光器を用いて入射光信号を単一光電子相当領域に弱めなければならない。また従来のボックスカー積分器による方法では単一チャネルのためスペクトルの時間的变化を測定するにはサンプリング毎にサンプリング時間位置を走査する必要がある、更に時間巾の狭いサンプリング時間以外の大部分の光信号を無効にしているという欠点がある。

つまり高速スペクトル観測法の現況を見ると、それぞれの方法には対象測定範囲が限定されており、速い領域と遅い領域との境界域に適当な測定

-7-

それぞれのチャネルに対応して記憶させ、この記憶させた信号を適時読み出すことを特徴とする。

以下本発明の実施例を図面に沿つてさらに詳細に説明する。

第1図において、パルスレーザ1からのパルスレーザ光はビームスプリッター2で2つの光束に分けられ、それらの光束の一束はバイブラナフフォトチューブなどの高速検知器3に導かれ時間軸の基準信号として使われる。一方ビームスプリッター2を透過した光束は試料4に照射され、試料からのラマン散乱光、あるいは種々のエミッション光は高速光電子増倍管5に入り、信号系へと導かれる。高速光電子増倍管5からの出力は超高速広帯域増巾器系6を経て、超高速サンプリング回路網7に入る。超高速広帯域増巾器系6には、試料からの出射光強度がいわゆる単一光電子現象領域になつた場合にはパルス波高の弁別レベルを上下に設定しそのレベル間に入る信号のみを出力として出す上・下限レベル設定器が含まれており、単一光電子現象領域でも多重光電子現象領域でも

-9-

法がないため、比較的安価な装置で、上述した速い領域と遅い領域との両領域に渡つて実施することができ、しかも観測される光の強度の点においても単一光電子現象から多重光電子現象に至るまで測定できる測定方式が強く望まれている。

本発明は全く新規なサンプリング方式を採用し上記の目的を達成しようとするものであり、サンプリング巾よりも広い時間巾の一对のゲートパルスを用い、この一对のゲートパルスで信号系を開閉し、この開閉操作において上記一对のゲートパルスの重なり合つた狭い時間巾の開時間をひとつのチャネルとして高速スペクトルの信号波の一部をサンプリングすると同時に、上記一对のゲートパルスを遅延回路群により逐次等間隔だけ遅らせた複数のゲートパルス群を用いて、上記開閉操作と同様にこのゲートパルス群での開閉に基く逐次遅延した狭い時間巾の開時間における複数チャネルのサンプリング操作により上記信号波の測定域全体を同時的に時間分解してサンプリングし、この同時的に時間分解された各サンプリング信号を

-8-

その光信号に対する忠実な電気信号が超高速サンプリング回路網7に導かれる。超高速サンプリング回路網7はサンプリング開始に有効なスイッチ動作を行うスイッチ回路を並列的に並べた第1ゲート群71とサンプリング終了に有効なスイッチ動作を行うスイッチ回路を並列的に並べた第2ゲート群72、およびそれぞれのゲート群により開かれた時間巾に渡つて広帯域増幅器系6からの信号強度を積分する積分回路を並列的に並べた超高速積分器群73からなる。一方高速検知器3からの出力は基準トリガー信号発生系8で急なトリガーパルスに整形された後、第1ゲートパルス発生回路網9、第2ゲートパルス発生回路網10、さらにサンプルホールド開始回路系11及び読み出しパルス系12に導かれる。高速光電子増倍管5と高速検知器3からの出力との間にあらかじめ時間差をつけておくことによつて、基準トリガー信号発生系8内に設けられた遅延時間設定回路を用いて、超高速サンプリング回路網7に入る信号と第1・第2ゲートパルス発生回路網9、10に

-10-

入る標準信号を時間的に任意に同期させることが出来る。上記時間差は光学系配置において、検知器3をビームスプリッター2の近傍に、一方光電子増倍管5をビームスプリッター2から遠方に設置することによりビームスプリッター2から両者に至る光路に距離差を設けることによつて得られている。第2図は第1・第2ゲートパルス発生回路群9, 10からの一対のゲートパルスとサンプリングの関係を示している。今1つのチャンネルについてみると第1ゲートパルス発生回路群9からの第1ゲートパルスP1が第1ゲート群71の1つに加わり、第2ゲートパルス発生回路群10からの第2ゲートパルスP2が第2ゲート群72の1つに加わつて信号系の開閉を行い、この一対のゲートパルスの重なり合った開部分がサンプリング回路全体としてのゲート開時間となる。言い換えれば、第2図(イ)に示すように第1ゲートに加わる第1ゲートパルスP1の立上りによつてサンプリングの開始時間が決まり、第2ゲートに加わる第2ゲートパルスP2の立下りによつてサンプリ

-11-

ス発生回路群の遅延回路群も91-1~n, 101-1~nのチャンネルに分れており、遅延回路群により逐次等間隔だけ遅らされた第1ゲートパルスP1-1~nと第2ゲートパルスP2-1~nが第1・及び第2ゲート群の各チャンネルに加えられる。従つて各チャンネルのゲート開時間は第2図(イ)に示すように逐次遅延したものとなり、このゲート開時間は全体として第2図(イ)に示すように測定域全体に渡り、所望のスペクトルを複数のチャンネルで同時にサンプリングすることになる。又超高速サンプリングすることになる。又超高速サンプリング回路群7には超高速積分回路群73が各チャンネルに応じて設けてあるので、高速光電子増倍管5で受光される光は多重光電子現象領域であつても単一光電子現象領域であつても、ゲート開時間中の積分値として、つまり第2図に示した斜線部分のそれぞれの時間巾に渡る積分値信号として取り出せる。超高速積分回路群73で積分された各チャンネルの積分値はそれぞれのチャンネルに応じて設けられたサンプルホールド回路群13に

-13-

ングの終了時間が決まる。つまりサンプリング巾よりも広い時間巾の一対のゲートパルスを用い、この2つのゲートパルスの重なり合った開時間をひとつのチャンネルとしてサンプリングしているから、ゲートパルス発生回路群に間隔設定回路を加え2つのゲートパルスの位相関係をズラせることによりn sec 以下から10 n sec 以上まで任意の時間巾のサンプリングが可能である。ゲートパルスの巾は原則的にレーザーパルス光の繰返し時間巾に比較して充分狭いものであれば任意であり、分光分析で通常用いられ得るパルスレーザーの繰返し時間巾は狭くても数m secに及ぶものであり、従つてゲートパルス巾としては10数n sec程度の比較的容易なパルス回路技術が利用される。

第1・第2ゲートパルス発生回路群には遅延回路群91, 101も含まれており、本発明は複数のチャンネルで同時にサンプリングする多重ゲートの構成になつている。第1・第2ゲート群がそれぞれ71-1~n, 72-1~nのチャンネルに分れているのに対応して、第1・第2ゲートパ

-12-

入りそこで各チャンネルに対応して記憶される。このサンプルホールド回路群13の各チャンネルのゲートは、サンプルホールド開始回路系11からの信号によつて開閉される。

次に記憶された信号の読み出しについて簡単に説明する。読み出しパルス系12には、基準信号が何回きたかを計数する計数回路、回数設定回路、スタート/クリア信号発生器、クロックパルス発生器等が含まれている。まず基準トリガー信号発生系8からの基準トリガーパルスを計数回路で計数し、測定開始時に設定された回数に達すると計数回路はサンプリング停止信号をスタート/クリア信号発生器から第2ゲート群72に送り込ませてサンプリングを停止させると同時に積分回路群に含まれる全ての積分器の入力をクリアーし、更にまたクロックパルス発生器に信号を与えて読み出しを開始する。クロックパルス発生器からの一連のパルス列は出力処理系14に入り、サンプルホールド回路群13からの出力を例えば幾つかのシフトレジスタを用いて順次読み出すと同時に

-14-

出力装置例えば記録計のX軸(時間軸)を駆動する。記録計のY軸にはサンプルホールド回路群からの信号出力が導かれ所定測定域のスペクトルを得ることができる。

本発明による高速時間分解測定法は上記の如く構成されているので、次のような利点を有する。  
①各々独立にスイッチ動作を行う一対のゲートパルスによつて信号系を開閉し、結果的に両者の重なり合った狭い時間巾の開時間にサンプリングしているのでnsec領域でのゲート開時間でも安定した正確なサンプリング動作が得られ、②又nsec領域における広い範囲に渡りゲート開時間を任意に選択することが可能である。③対をなすゲートパルスを遅延回路群により逐次等間隔だけ遅らせたゲートパルス群を各ゲート群に導き多重ゲートするサンプリング方式を採用しているため、所定測定域全体を同時にサンプリングでき、検知器が受ける全光信号を無駄なく利用される。④光電子増倍管からの信号は高速広帯域の線形増幅器系に導かれており、またサンプリング回路網に高速

積分回路群が設けられているため、試料からの強いラマン散乱光、またエミッション光、等の観測光を光学的に減衰させる必要なく、即ち多重光電子現象に至る広い領域に渡り、直接的に測定することが出来、さらにまたそれらの弱い観測光、即ち単一光電子現象の場合には、高速広帯域増巾器に設けられたパルス波高弁別レベルの適切を設定により、S/N比が非常に改善された光子計数器としても動作させることが出来る。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による高速時間分解測定法の実施例を示すブロック図、第2図(1)、(2)は第1ゲート群に送られるゲートパルスとそれに対(ついで)をなす第2ゲート群に送られるゲートパルス及び観測スペクトルのサンプリングの関係を示す図である。

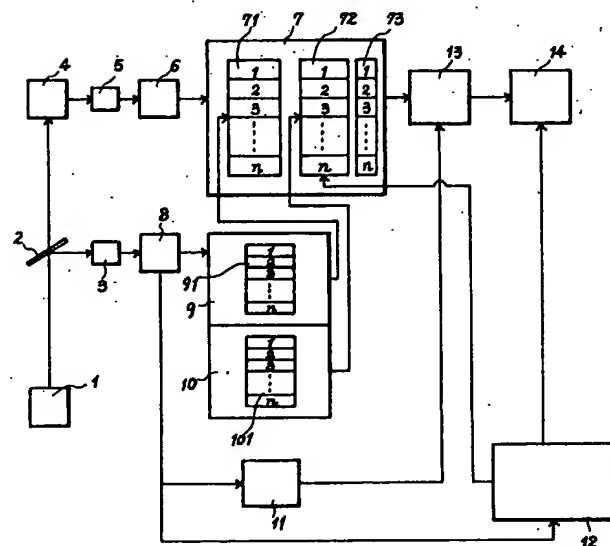
- 1 …… パルスレーザ
- 2 …… ビームスプリッター
- 3 …… 高速検知器
- 4 …… 試料
- 5 …… 高速光電子増倍管
- 6 …… 超高速広域増巾器系

-15-

-16-

- 7 …… 超高速サンプリング回路網
- 7 1 …… 第1ゲート群
- 7 2 …… 第2ゲート群
- 7 3 …… 超高速積分回路群
- 8 …… 基準トリガー信号発生系
- 9 …… 第1ゲートパルス発生回路網
- 9 1 …… 遅延回路群
- 1 0 …… 第2ゲートパルス発生回路網
- 10 1 …… 遅延回路群
- 1 1 …… サンプルホールド開始回路系
- 1 2 …… 読み出しパルス系
- 1 3 …… サンプルホールド回路群
- 1 4 …… 出力処理系
- P 1 …… 第1ゲートパルス
- P 2 …… 第2ゲートパルス

第 1 図



出願人 日本分光工業株式会社

代理人 丸山幸雄

-17-



第 2 圖

